

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ДИССОЦИАЦИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОТОКЕ ВОЗДУХА ЗА ПРЯМОЙ УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

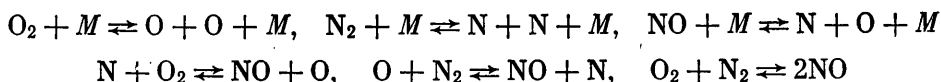
Ю. П. ГОЛОВACHEВ, Ю. П. ЛУНЬКИН

(Ленинград)

Обычно процесс колебательной релаксации рассматривается независимо от диссоциационной релаксации. Однако даже в чистых газах при высоких температурах (для кислорода при $T \geq 8000^\circ \text{K}$) время колебательной релаксации становится соизмеримым с временем релаксации диссоциации. Еще сложнее обстоит дело для смеси газов. Так, в воздухе уже при $T = 2000\text{--}4000^\circ \text{K}$ время колебательной релаксации азота и время диссоциационной релаксации кислорода одного порядка. Поэтому в общем случае необходимо рассматривать одновременное протекание колебательной и диссоциационной релаксации.

В данной работе предложены выражения для вероятностей протекания химических реакций и времен колебательной релаксации, связанных с обменом колебательными квантами, позволившие на основе релаксационных уравнений [2] провести исследование течения воздуха за фронтом прямой ударной волны при наличии колебательно-диссоциационной релаксации. Учтено влияние колебательной релаксации на скорости химических реакций и диссоциационной релаксации на изменение средней колебательной энергии молекулярных компонент, а также обмен колебательными квантами между различными молекулами. На основе расчетов установлено существенное влияние колебательной релаксации и обмена колебательными квантами кислорода и азота с окисью азота на параметры потока. В качестве примера приведены профили плотности, концентраций всех компонент, поступательной и колебательных температур для одного из вариантов начальных условий.

1. Постановка задачи. Будем считать, что за фронтом ударной волны воздух представляет собой смесь двухатомных и одноатомных компонент, между которыми протекают следующие шесть реакций:



где M — любая из частиц смеси. Компоненты O , O_2 , N , N_2 , NO , Ar будем обозначать соответственно индексами 1, 2, 3, 4, 5, 6. Исследование рассматриваемых релаксационных процессов проводится в предположении [1], что в процессе колебательной релаксации внутри колебательной степени свободы каждого сорта молекул имеет место бoльцмановское распределение со своей колебательной температурой, которое не нарушается реакциями диссоциации и обмена. Для молекул принимается модель «обрезанного» гармонического осциллятора. В указанных предположениях уравнения, описывающие изменение концентраций и релаксацию колебательной энергии различных компонент воздуха при одновременном протекании колебательной и диссоциационной релаксации, получены в [2]. Колебательные релаксационные уравнения выведены в рамках адиабатической теории вероятностей перехода молекул из одного колебательного состояния в другое.

Релаксационные уравнения [2] могут быть использованы для расчета течения, если известны явные выражения для вероятностей протекания различных химических реакций. Эти выражения зависят от принятой модели молекулы и схемы реакции. Для модели обрезанного гармонического осциллятора вероятность диссоциации молекулы, находящейся на l -м ко-

лебательном уровне, при столкновении с атомом имеет вид [3]

$$P_a = C_a \exp \left[-\frac{(\gamma - l) h\nu}{kT} \right], \quad \gamma = \frac{D}{h\nu} \quad (1.1)$$

Здесь D — энергия диссоциации молекулы, C_a — нормировочный множитель, h — постоянная Планка, ν — характерная частота колебаний молекулы, k — постоянная Больцмана, T — температура.

По аналогии в [2] принимается, что вероятность диссоциации молекулы с l -го колебательного уровня при столкновении с молекулой, бывшей на j -м уровне, имеет вид

$$P_m = C_m \exp \left[-\frac{(\gamma - l) h\nu}{kT} \right] F(jh\nu) \quad (1.2)$$

Здесь $F(jh\nu)$ — некоторая функция, учитывающая изменение колебательной энергии налетающей молекулы. В первом приближении считаем $F(jh\nu)$, не зависящей от j . Изменение вращательной энергии недиссоциирующей молекулы не учитывается.

Определим явные выражения для вероятностей протекания реакций рекомбинации и обмена следующим образом.

При нахождении выражения для вероятности образования молекулы на некотором колебательном уровне в результате рекомбинации учтем, что рекомбинация сопровождается выделением энергии. Поэтому предполагается, что более вероятно образование молекул, находящихся на верхних колебательных уровнях. Будем определять вероятность образования молекулы сорта i , находящейся на l -м колебательном уровне, при тройном столкновении двух атомов и частицы сорта j выражением

$$P_{il}^{(j)} = \frac{1}{S_{(l)}} \left[1 - \exp \left(-l \frac{h\nu_i}{kT_{vi}} \right) \right]$$

$$S_{(l)} = \sum_{(l)} \left[1 - \exp \left(-l \frac{h\nu_i}{kT_{vi}} \right) \right] \quad (1.3)$$

Здесь T_v — колебательная температура.

При высоких температурах столкновения всех частиц, входящих в состав воздуха, можно считать адиабатическими. Принимая это во внимание и учитывая изменение только колебательной энергии, определим вероятность образования молекулы сорта j на s -м колебательном уровне и атома при столкновении молекулы сорта i , находившейся на l -м колебательном уровне, с каким-либо атомом следующим выражением:

$$P_{il}^{(j,s)} = \frac{\exp[-|lT_{xi} - sT_{xj}|]}{S_{(l,s)}}$$

$$S_{(l,s)} = \sum_{(l)} \sum_{(s)} \exp[-|lT_{xi} - sT_{xj}|] \quad (1.4)$$

Вероятность протекания такой реакции, при которой сталкиваются две молекулы сортов i и j , находящиеся на определенных колебательных уровнях l и s , и образуются две другие молекулы сортов k и m тоже на определенных колебательных уровнях p и n , примем следующей:

$$(P_{il}^{js})_{kp}^{mn} = \frac{1}{S_{(r,s,p,n)}} \exp[-|lT_{xi} + sT_{xj} - pT_{xk} - nT_{xm}|] \quad (1.5)$$

$$S_{(l,s,p,n)} = \sum_{(l)} \sum_{(s)} \sum_{(p)} \sum_{(n)} \exp[-|lT_{xi} + sT_{xj} - pT_{xk} - nT_{xm}|]$$

Здесь $T_x = hv/k$ — характеристическая температура колебаний. Для получения полных вероятностей протекания реакций надо умножить вероятности, даваемые формулами (1.1) — (1.5), на заселенности соответствующих уровней и просуммировать по всем уровням.

Кроме явных выражений вероятностей протекания реакций для практических расчетов необходимо знать все времена колебательной релаксации τ . В данной работе времена релаксации, связанные только с переходом поступательной энергии в колебательную, определялись с помощью полуэмпирической формулы, найденной в [4]

$$\ln(p\tau_{ii}) = (1.16 \cdot 10^{-3}) \mu^{1/2} T_{xi}^{4/3} (T^{-1/3} - 0.015 \mu^{1/4}) - 18.42$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.6)$$

В этой формуле τ_{ii} выражено в секундах, p — в атмосферах, T и T_x — в градусах Кельвина, μ — в атомных единицах. По временам релаксации τ_{ij} , связанным с обменом колебательными квантами, к настоящему времени данных очень мало. Известно [1, 5, 6], что времена обмена примерно на порядок меньше времен релаксации, связанных с переходом поступательной энергии в колебательную. В данной работе для времен релаксации, связанных с обменом колебательными квантами, предлагается использовать формулу (1.6), в которой вместо T_x берется разность характеристических температур осцилляторов, обменивающихся колебательной энергией. Это соответствует методу определения времен обмена для колебательной релаксации, использованному в [1].

2. Исходная система уравнений. Система уравнений, описывающих одновременное протекание колебательной и диссоциационной релаксации в воздухе за фронтом ударной волны, состоит из уравнений количества движения и энергии, уравнения неразрывности для смеси, уравнения состояния, уравнений для концентраций компонент и колебательных релаксационных уравнений

$$p + \rho u^2 = p_\infty + \rho_\infty u_\infty^2, \quad u \frac{dc_i}{dx} = \delta c_i \quad (i=1,2,4)$$

$$\sum_{i=1}^6 c_i h_i + \frac{u^2}{2} = h_0 = \frac{1}{2} u_\infty^2, \quad c_2 + \frac{\mu_4}{\mu_5} c_5 + c_1 = (c_2)_\infty$$

$$\rho u = \rho_\infty u_\infty, \quad c_4 + \frac{\mu_3}{\mu_5} c_5 + c_3 = (c_4)_\infty \quad (2.1)$$

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{\mu}, \quad \sum_{i=1}^6 c_i = 1$$

$$u \frac{de_i}{dx} = \frac{e_{ip} - e_i}{\tau_{ii}} + \sum_{l=2,4,5} \frac{1}{\tau_{il}} \frac{m_l}{c_l} \frac{1}{h\nu_l} \left\{ e_l \left(e_i + \right. \right.$$

$$\left. \left. + c_i \frac{h\nu_i}{m_i} \right) \exp \left[\frac{h}{kT} (\nu_l - \nu_i) \right] - e_i \left(e_l + c_l \frac{h\nu_l}{m_l} \right) \right\} +$$

$$+ \frac{1}{m_i} \sum_{(s)} \langle e_i \rangle_s (\delta c_i)_s \quad (i=2,4,5; l \neq i)$$

Здесь x — координата, отсчитываемая от фронта ударной волны; p — давление; ρ — плотность; u — скорость, c_i — массовая концентрация i -й

компоненты; h_i — энтальпия единицы массы i -й компоненты; h_0 — энтальпия торможения для смеси; R — газовая постоянная; μ — молекулярный вес; e_i — колебательная энергия компоненты i , отнесенная к единице массы газа; e_{ip} — равновесное значение e_i ; m_i — масса частицы i -й компоненты; $\langle e_i \rangle_s$ — среднее изменение колебательной энергии компоненты i в результате одного акта s -й реакции, происходящей с этой компонентой; $(\delta c_i)_s$ — изменение концентрации компоненты i за счет s -й реакции; $\delta c_i = \sum_{(s)} (\delta c_i)_s$; индекс ∞ относится к параметрам набегающего потока.

Подробная запись уравнений колебательной и химической релаксации для всех компонент воздуха приведена в [2].

В качестве начальных условий брались значения величин, вычисленные по формулам перехода через прямой скачок уплотнения. Для проведения расчетов необходимо задать начальные значения колебательных температур сразу за фронтом ударной волны. Очевидно, что при $x = 0$ для кислорода и азота $T_{v2} = T_{v4} = T_\infty$. Начальное значение T_{v5} для окиси азота неизвестно, так как в набегающем потоке NO вообще отсутствует.

Молекулы NO образуются при столкновениях частиц, обладающих большой кинетической энергией, соответствующей высокой температуре поступательных степеней свободы, поэтому можно принять, что во всей релаксационной области $T_{v5} = T$, т. е. колебательная релаксация NO не учитывается. Такое предположение позволяет опустить релаксационное уравнение для e_5 и несколько упростить уравнения для концентраций.

Для сокращения времени счета принималось, что в реакции обмена $O_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NO$ участвуют молекулы, находящиеся не на любом, а только на одном из колебательных уровней. При таком предположении в выражениях для V_{24-5} , $\langle e_i \rangle_{24-5}$ и $\langle e_i \rangle_{5-24}$ суммирование производится по двум индексам вместо четырех (V — множитель, учитывающий влияние термодинамического состояния колебательных степеней свободы на удельные скорости реакций диссоциации и обмена [2]).

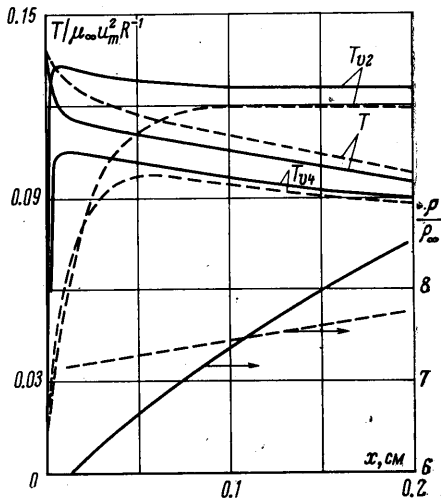
В расчетах использовались значения энергий диссоциации, равновесные скорости реакций и константы равновесия, приведенные в [1]. Для изучения различных механизмов обмена энергией между молекулами исследовались три варианта протекания релаксационных процессов.

1. В процессе релаксации всегда имеет место колебательное равновесие.
2. При колебательно-диссоциационной релаксации отсутствует обмен колебательными квантами кислорода и азота с окисью азота.
3. Учитываются все возможные процессы обмена энергией.

Для всех вариантов расчета решение системы (2.1) выполнено на ЭВМ методом Эйлера с переменным шагом.

3. Обсуждение результатов. В качестве примера приведем некоторые результаты для $M_\infty = 10$, $p_\infty = 0.01$ атм, $T_\infty = 300^\circ$ К. В этих условиях энергии, затрачиваемые на возбуждение колебаний и на диссоциацию будут одного порядка.

Расчет профилей поступательной и колебательных температур кислорода и азота показал, что, как и для двухатомного газа, в начале релаксационной области кривые T_{v2} и T_{v4} имеют максимум. В отличие от чистого двухатомного газа при $x > 0.003$ см $T_{v2} > T$ и остается выше поступательной температуры во всем рассмотренном диа-

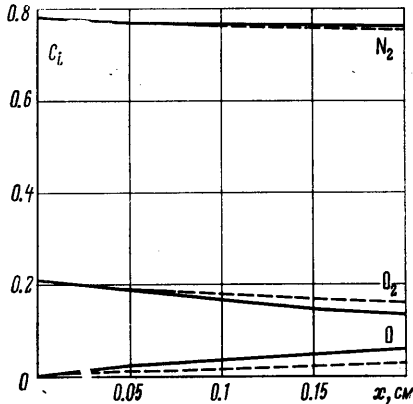


Фиг. 1

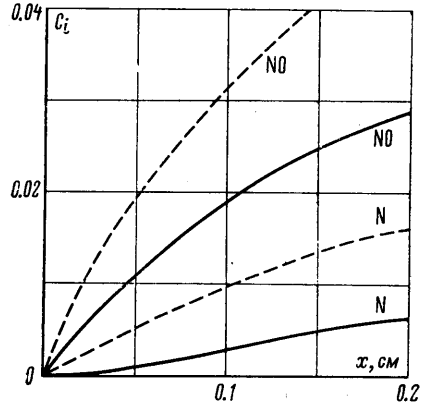
пазоне изменения x . Это приводит к тому, что скорость реакции $O_2 + M \rightarrow O + O + M$ при неравновесных колебаниях выше ($V > 1$), чем при равновесных, и, соответственно, концентрация O_2 меньше.

Учет обмена колебательными квантами O_2 и N_2 с NO существенно сказывается на характере профилей газодинамических параметров. В качестве примера на фиг. 1 приведены профили T , $T_{v,2}$, $T_{v,4}$, рассчитанные с учетом (третий вариант — сплошные кривые) и без учета (второй вариант — пунктирные кривые) обмена колебательными квантами с NO . Видно, что колебательные температуры кислорода и азота, рассчитанные без учета обмена, нарастают значительно медленнее.

На фиг. 1—3 приведены профили плотности и концентраций компонент смеси для третьего (сплошные кривые) и первого (пунктирные кривые) вариантов в начале релаксационной области, где роль неравновесных процессов особенно велика. Характер



Фиг. 2



Фиг. 3

профилей всех параметров для обоих вариантов примерно одинаков. Сначала за счет реакции $O_2 + M \rightarrow O + O + M$ образуется атомарный кислород. Появление атомарного кислорода приводит к интенсивному образованию окиси азота. В начальный момент времени NO образуется и за счет реакции $O_2 + N_2 \rightarrow 2NO$, но эта реакция обмена протекает очень медленно. Максимум концентрации NO в начале релаксационной зоны не наблюдается; видимо, это — особенность малых чисел M_∞ , отмеченная и в работе [1]. Относительное изменение концентрации азота мало из-за сравнительно низких температур за ударной волной.

Естественно, что при равновесных колебаниях концентрации O и O_2 меняются медленнее, чем при одновременном протекании колебательной и диссоциационной релаксации. Наиболее чувствительны к различным релаксационным процессам концентрации NO и N . В начале релаксационной области значения этих концентраций для разных вариантов различаются в несколько раз.

Интересным является и изменение плотности (фиг. 1). Сразу за фронтом волны ρ/ρ_∞ для равновесных колебаний выше, чем для неравновесных. Однако в дальнейшем в результате колебательно-диссоциационной релаксации рост плотности происходит так, что для случая равновесных колебаний плотность оказывается ниже, чем для неравновесных.

Поступило 13 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
2. Колешко С. Б., Лунькин Ю. П., Попов Ф. Д. Влияние одновременного протекания колебательной и диссоциационной релаксации на сверхзвуковое обтекание затупленных тел. В сб.: «Аэрофизические исследования сверхзвуковых течений». М.—Л., «Наука», 1967, стр. 142—163.
3. Treanor C. E., Marrone P. V. Effect of dissociation of the rate of vibrational relaxation. Phys. Fluids, 1962, vol. 5, No. 9.
4. Millikan R. C., White D. R. Systematics of vibrational relaxation. J. Chem. Phys., 1963, vol. 39, No. 12.
5. Осипов А. И. Релаксация колебательной энергии в бинарной смеси двухатомных газов. ПМТФ, 1964, № 1.
6. Millikan R. C., White D. R. Vibrational energy transfer between N_2 and CO . The vibrational relaxation of nitrogen. J. Chem. Phys., 1963, vol. 39, No. 1.